

⑫特許公報(B2)

昭56-4498

⑬Int.Cl.³
C 01 G 45/00
C 01 C 1/24
C 22 B 47/00

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

6953-4G

7537-4K

⑭公告 昭和56年(1981)1月30日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑮マンガン鉱石の処理法

⑯特 願 昭51-49925

⑰出 願 昭51(1976)5月4日

公 開 昭52-133816

⑱昭52(1977)11月9日

⑲発 明 者 奥田鉄之助

市川市中山1-13-23

⑳出 願 人 日本重化学工業株式会社

東京都中央区日本橋小網町8番4

号

㉑特許請求の範囲

1 マンガン鉱石を乾燥後粉碎して1%以下とする第一工程と、これを外熱式ロータリーキルンに導き550~1100℃に加熱しつつ、フェオアロイ精練時に排出されるCOおよびCO₂含有ガスで還元を行わしめる第二工程と、この還元鉱を空気を遮断しつつ常温まで冷却する第三工程と、この鉱石を硫酸で浸出して鉱石中のマンガン硫酸マンガンとして抽出し、これを中和、分別する第四工程と、分別された硫酸マンガン溶液に第二工程で排出されるCO₂を主成分とするガスとアンモニアから合成された炭酸アンモン溶液を加え該硫酸マンガン炭酸マンガンに変成せしめると共に硫酸アンモンを生成せしめる第五工程とより成るマンガン鉱石の処理法。

発明の詳細な説明

本発明はマンガン鉱石をフェオアロイ精練の排ガスで還元して硫酸抽出し、生成せる硫酸マンガンを炭酸マンガンに変成せしめる際、前記工程の排ガスを再度利用することを主眼としたマンガンの処理法。

天然に産出するマンガン鉱石からそのマンガンを硫酸抽出によつて硫酸マンガンとして抽出し更にこれを炭酸マンガンに変成せしめる方法は公知に属する。硫酸抽出にあつては鉱石中のマン

2

ガンは出来るだけ低次の酸化物に還元されなければならない。マンガンの酸化物は天然では複雑な形をとるが一般的に表示をすれば酸化度の高次より低次へ順に、MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnOとなる。実際にはこれらの形はそれぞれの比率で混在しているので表示の方法としてMnO_xという表示が使われる。即ち、 $x=2.0$ より $x=1.0$ に至る間のさまざまな値をとることが出来る。以下本発明でもMnO_xという表示をもつてマンガンの酸化物の一般式とする。

鉱石中に含まれるMnO_x($x>1$)をMnOにまで還元する最も一般的な方法はロータリーキルンを用いて固体Cを還元剤として還元せしめる方法である。この方法は生産性もよく、装置もかんたんであるので好んで用いられる。しかし、ロータリーキルンの加熱は通常排出口側で重油、プロパン等の燃焼によつて行われるのでその羽口付近には必然的にO₂成分が存在する。このためMnO_xはCO-CO₂-O₂雰囲気と平衡を保ちつつ排出されるのでMnO_xは通常 $x=1.1\sim 1.3$ という状態で排出されMnOに至ることは不可能である。

MnO_xの還元を制御するもう一つの要因は粒度である。前述の如き内熱式のロータリーキルンでは鉱石サイズは小粒乃至は塊状で20~50%が好まれる。もし2%以下の粉状品が多くなるとダストロスが増加する。又シャフト炉はその構造上このような粉状品はガスの抵抗を大きくして不適当である。

本発明者はマンガン鉱石中のMnO_xを効果的にMnOに還元するには、まず第一にサイズを小さくすること、第二に還元雰囲気中にO₂を存在せしめないことの両条件が不可欠であることに注目した。このためまず装置としては外熱式のロータリーキルンをえらび還元ガスとしてフェオアロイ精練時に排出されるCOおよびCO₂を含有するガスを用いることを着想した。以下フェオアロイ精

3

線とその排ガスについて若干の説明を行なう。

こゝにいうフェロアロイとはフェロマンガ
ン、フェロクロム、フェロシリコン、カルシウムシリ
コン等電気炉で精練されるフェロアロイを指す。
品種としてはJIS G 2301~2307, 2310, 2312, 2314~2316で表
示される製品を意味する。これらの精練時の排ガス
は当然COおよびCO₂を含有し通常両者の比率
は3:1~1:2で両者の合計で約80~95%
で残部はN₂より成る。場合によつて若干のH₂
を伴うこともある。これらの排ガスは各フェロア
ロイの精練炉一基づつで組成は異なるが通常生産工
場ではこれらをつつ又は二つの大型ホルダーに
集め熱源として再利用している。このため利用対
象となるガスは精練時の組成と異なり、かなり自
由に調節され、例えばCO 66%、CO₂ 22%
の如き組成のものが使われている。

マンガニ鉱石からマンガンを硫酸で抽出する際、
鉄は不純物としてとり扱われる。併し、鉄は通常
マンガニより還元されやすいのでMnO_xがMnO
となる条件では鉄の高次酸化物、即ちFe₂O₃,
Fe₃O₄からFeOへの還元は容易に進行し、更
には一部金属鉄にまで還元される。硫酸は鉄が低
次の酸化物となり更に金属鉄とまでなるに従いこ
れを溶解する傾向が大となる。従つて鉄に關して
は還元が進むほど硫酸の無駄な消費が多くなる。

本発明の主眼とするフェロアロイ精練時の排ガ
スはこのマンガニと鉄の酸化-還元反応に極めて
適切な働きをする。即ちFe₃O₄-FeO-Fe
系の平衡はすでに詳しく調べられており一例とし
て第1図の如き温度とCO₂:CO比について報
告されている。これによると700℃以上では
CO₂:CO (vol比) が0.63以上であると
Feまでの還元は生じない。又CO₂:CO
(vol比)が1.0のときは570℃でFe₃O₄-
FeO-Feが共存することを示している。フェ
ロアロイ精練の排ガスを用いると一般的にはCO₂
:CO (vol比)=1.0~0.3が容易に得られる。
更にいつたん還元したガスを循環せしめるとCO₂
分を高めることが出来るので実際的にはCO₂:
CO (vol比) は2.5~4位まで可能である。

以上の説明からすでに明らかな如くフェロアロ
イ精練時の排ガスはマンガニ鉱石中のMnO_xを
MnOまで還元すると同時に鉄の還元を制御する

4

に最も適した還元剤である。このガスを利用する
ためにはロータリーキルンは外熱方式となり、か
くしてマンガニ鉱石も1%以下の微粉末として供
給し得る。

一方、硫酸抽出によりマンガンを硫酸マンガ
ンとせしめたのち、これを炭酸マンガニに変成せし
め晶出伊別して炭酸マンガニを得ることが出来る。
このような炭酸マンガニはフェライト用の原料と
して使われるのみならず各種のマンガニ化合物の
出発原料となり、特にその焙焼により生成した二
酸化マンガニは乾電池用にも供することが出来る。

その際、硫酸分は硫酸安として回収することが出
来る。硫酸安は工業的に重要な肥料であつて、炭
酸マンガニを伊別した母液から晶出される。この
ような目的のため硫酸マンガニの溶液に炭酸アン
モンを供給することが必要である。この炭酸アン
モンの供給には1) 硫酸マンガニの溶液に直接NH₃
およびCO₂のガスを供給する。2) NH₃およ
びCO₂のガスからあらかじめ(NH₄)₂CO₃の
溶液を作つておきこれを硫酸マンガニの溶液に添
加する。3) うすい硫酸安の溶液にNH₃および
CO₂ガスをふきこみその合成液を硫酸マンガ
ニの溶液に加える。という三つの方法がある。この
うち3)の方法は前記の硫酸安の晶出の際の母液が活
用され最も経済的である。

本発明の第二の主眼点はこの工程における
CO₂を第二工程での廃棄ガスを利用する点であ
る。即ち第二工程の還元で排出される排ガスは
CO₂が富化されCOが減少しているが、場合に
よつては再度循環してCO₂:COを適当な比率
に保つのに使用される。しかしその循環にも限度
がありCO₂:CO (vol比)が4以上となつて
くると還元効率低下してくるので廃棄しなけれ
ばならない。

本発明はこの点に着目し、この廃棄ガスを再び
有効利用とするため炭酸アンモン調製用の原料と
したのである。しかもその際、前記の3)の方法を
とると硫酸安の晶出時の母液まで再活用され製造工
程全般について資源が有効に活用されるクローズ
サーキットを形成することが出来たのである。

以下各工程について説明する。

第一工程における粉砕は1%以下とすることが
必要である。これより粗であると還元率が低下し
硫酸抽出率が低下する。通常35メツシュ前後が

5

最も経済的である。

第二工程では外熱式を必要とする。還元反応は550℃付近より生じ850℃位迄が最適である。鉱石は通常30分前後、長くても90分以内で還元反応を終了する。フェロアロイ電気炉の排ガスはいつたんホルダーに集められるのが普通である。これは送入ガスの成分、圧力、流量を調節するために必要である。場合によつてはロータリーキルン排出後のガスが再循環される。

第三工程では、空気は勿論他のいかなるO₂組成の雰囲気とも遮断しつゝ常温まで冷却することが必要である。還元鉱自体数百度の温度を有しており、かつMnOの状態にあるのでもし空気等にふれるとたちまちMn₂O₃の如き高次酸化物を生成する。この再酸化反応は極めて急速に進行する。従つて第三工程で空気を遮断するだけでなくN₂のごとき不活性ガスを流すことも一方法である。再酸化反応は200℃以下になるとおそくなるのでその状態でとり出してもよいが、常温まで冷却するのが最善である。

第四工程の抽出液としては硫酸のほか、カーボナートの如き錳塩溶液を使うことも出来る。この場合、マンガンの抽出率も硫酸と同様で十分実用性のある方法である。

硫酸の濃度は特に制限は無く、通常濃硫酸が最適である。加熱により抽出は進行する。MnO_xがMnOまで還元されているとマンガン抽出率は85%以上で場合により95%までも可能である。一方Feはその還元状態により溶出率は異なる。抽出液全体を例えば消石灰などで中和し鉄の溶出分を再び沈殿せしめ伊過し残渣は捨てる。

第五工程でマンガンを炭酸塩とせしめるには(NH₄)₂CO₃、他Na₂CO₃、NaHCO₃等の炭酸塩を用いることが出来る。もしこれらのソーダ塩を用いると副産物として芒硝を生じる。カルシウム塩では石膏を生じる。本発明は硫酸についてのべたものであるが、副産物を芒硝や石膏とす

6

る時も全く同様の工程をとることが出来る。

さてCO₂は工業的にはかなり高価な資源であるので本発明の如き廃ガスを利用することは必要である。この際、前述のごとき三つの方法のいずれも十分可能である。

以上の五工程について第2図はそのフローシートの例を示した。

以下実施例をのべる。

実施例

第1表の如き組成をもつマンガン鉱石を粉碎して35メツシュ全通とした。

第1表 マンガン鉱石の組成(%)

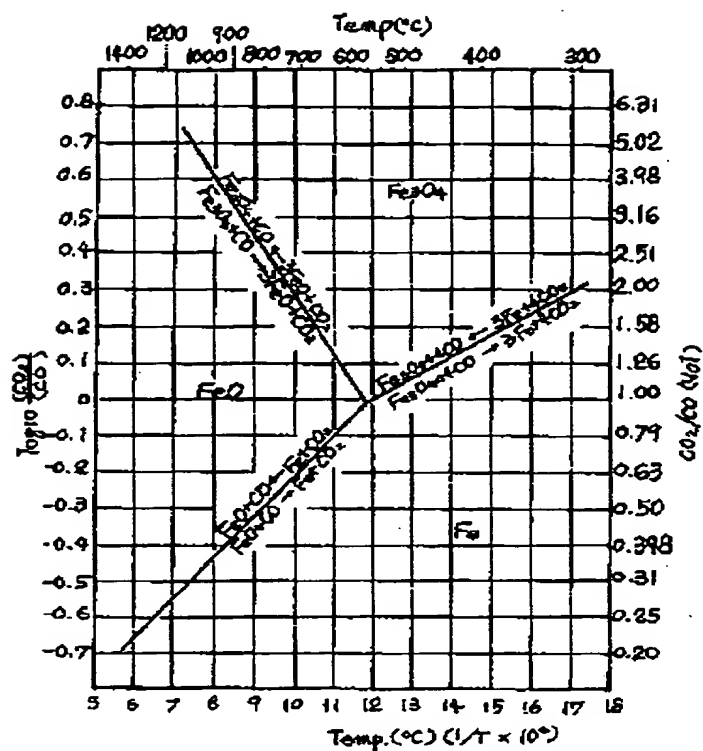
Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
48.5	2.8	6.0	4.5	0.1	0.1

内径100%長さ2.5mのロータリーキルンをシリコニット発熱体で加熱し高温部を700~850℃に保ち排出口側よりフェロマンガン精錬炉の排ガスを送入した。この排ガスの組成はCO=55%、CO₂=35%、H₂=2%、残部N₂であつた。還元後の鉱石を密閉容器中に保存し常温まで冷却した。この還元鉱の酸化度はほぼMnOに相当した。ついでこれを濃硫酸に浸漬し80℃で2hr反応せしめた。CaOで中和後伊別しMnSO₄溶液を得た。Mnの抽出率は87.2%であつた。一方、NH₃ガスと還元排ガスを水に溶解せしめて合成した(NH₄)₂CO₃溶液をこのMnSO₄溶液に加え、攪拌して放置した。沈澱物を伊別し乾燥後分析に供した結果、MnCO₃の純度は87.8%であつた。

図面の簡単な説明

第1図は、CO₂-CO混合ガス下におけるFe₂O₃-FeO-Fe系の平衡図であり、第2図は本発明方法の一実施例を示すフローシートである。

第1図



第2図

